

- 1 -

Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in Lösungen von Sarkosinsalzen

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Lösungen von Salzen des Sarkosins (Sarkosinate).

Sarkosinate werden gegenwärtig hauptsächlich nach der so genannten Strecker-Synthese aus den Ausgangsverbindungen Formaldehyd, Blausäure und Methylamin hergestellt, wobei in einem abschließenden Verfahrensschritt das intermediär gebildete Sarkosinnitril mit Hilfe von Alkalilauge einer Hydrolyse unterzogen wird (vgl. z.B. DE-PS 25 03 582).

In Abhängigkeit von den gewählten stöchiometrischen Verhältnissen der eingesetzten Ausgangsverbindungen verbleiben dabei in der resultierenden Sarkosinat-Lösung Restmengen einzelner Edukte. Während dabei überschüssiges Methylamin ebenso wie die bei der Hydrolyse frei werdenden Ammoniak-Mengen gemäß Stand der Technik destillativ vollständig entfernt werden können, verbleiben die Ausgangsverbindungen Cyanid oder Formaldehyd für den Fall zum großen Teil im Produkt, dass Blausäure oder Formaldehyd unter den Verfahrensbedingungen nicht äquimolar eingesetzt wurden.

Um die beiden letztgenannten Ausgangsverbindungen im Produkt bis in untere ppm-Bereiche abreagieren lassen zu können, müssten beide in exakt gleicher Stöchiometrie eingesetzt werden, was jedoch verfahrenstechnisch ausgesprochen schwierig und deshalb auch kostenintensiv ist.

Erstaunlicherweise haben sich Cyanid aber auch das Formaldehyd in einer stark alkalischen Natrium-Sarkosinat-Lösung als sehr stabil erwiesen, wobei sie sich selbst unter Siedebedingungen, die über mehrere Stunden aufrecht erhalten werden, nicht ausreichend zersetzen.

- 2 -

Aufgrund seiner Toxizität wird Cyanid häufig im Unterschuss in solchen Mengen eingesetzt, dass in der resultierenden Natrium-Sarkosinat-Lösung Formaldehyd verbleibt und dabei ein Restgehalt akzeptiert wird, der bei
5 technischen Mustern zum Teil weit über 1.000 ppm betragen kann. Bei geringen Schwankungen der dosierten Mengen können aber auch Chargen mit hohen Restgehalten an Cyanid erhalten werden.

Das Produkt Natrium-Sarkosinat wird überwiegend zur Herstellung von
10 Detergentien im Waschmittelbereich verwendet. Eine gegenwärtig bereits große und auch weiterhin zunehmende Bedeutung besitzt es allerdings auch als Rohstoff zur Herstellung von Kreatin, welches seinerseits als Nahrungsergänzungsmittel angewendet wird (vgl. beispielsweise EP-A 751 122).

15 Für die letztgenannte Anwendung wird eine Qualität gefordert, die Verunreinigungen an Formaldehyd weit unter den oben genannten Werten enthält. Der Gehalt an Cyanid sollte darüber hinaus im Bereich <10 ppm liegen.

20 Aus den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik hinsichtlich der geforderten und tatsächlichen Restmengen an Ausgangsverbindungen hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein einfaches Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und/oder Cyanid-Gehalte in
25 technisch hergestellten Sarkosinat-haltigen Lösungen bereitzustellen. Dabei sollen insbesondere Qualitäten der so erhaltenen Sarkosinat-Lösungen erreicht werden, die für die Kreatin-Produktion geeignet sind. Weiterhin soll das Verfahren auch die Aufbereitung anderer handelsüblicher Sarkosinat-Lösungen ermöglichen.

30 Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem Verfahren, bei dem man eine Sarkosinat-Ausgangslösung einer thermischen Behandlung unterwirft, wobei sie

- 3 -

a1) bei einem etwa äquimolaren Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten von 1:0,9 bis 1,1 auf Temperaturen zwischen 20 und 120 °C eingestellt wird,

5 oder

a2) bei einem nicht-äquimolarem Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten auf Temperaturen zwischen 120 und 200 °C erhitzt wird, und

b) abschließend abgekühlt wird.

10

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass unter den gewählten Verfahrensbedingungen a1) und/oder a2) der Zerfall der Verunreinigungen Cyanid bzw. Formaldehyd deutlich zunimmt, gleichzeitig aber der eigentliche Wertstoff, das Sarkosinat, in der erhaltenen Lösung stabil bleibt. Dabei war insbesondere nicht vorherzusehen, dass zur Beschleunigung der Zersetzung, insbesondere bei erniedrigten Verfahrenstemperaturen, Natriumcyanid in Gegenwart von Formaldehyd-Resten in der Produkt-Lösung in einer im Vergleich zum Formaldehyd gleichen Stöchiometrie zugesetzt werden kann – und umgekehrt. Dabei reicht eine

15 Verfahrenstemperatur aus, die lediglich leicht oberhalb der üblichen Raumtemperatur liegt. Der Abbau der Verunreinigungen kann dabei genau analytisch verfolgt werden.

20

Weiterhin wurde gefunden, dass sowohl Cyanid- als auch Formaldehyd-Reste rasch abgebaut werden, wenn man die wässrige Sarkosinat-Lösung auf Temperaturen >120 °C erhitzt. Dies war insbesondere deshalb nicht zu erwarten, da – wie bereits dargelegt – bezüglich Cyanid und Formaldehyd eine erstaunliche Stabilität in Sarkosinat-Lösungen bekannt ist. Der Verlauf der bekannten Cannizarro-Reaktion erfolgt selbst unter Siedebedingungen von ca. 105 bis 110 °C nicht rasch genug, um Formaldehyd ausreichend zu entfernen. Üblicherweise gelingt auch die thermisch induzierte Hydrolyse von Cyanid unter alkalischen Bedingungen, wie sie beispielsweise aus der Entgiftung von Abwässern bekannt ist, in der Sarkosinat-Lösung nicht

25

30

- 4 -

ausreichend schnell.

Die Vorteile dieses neuen Verfahrens waren in diesem Ausmaß nicht vorherzusehen.

5

Wie bereits erwähnt, richtet sich das erfindungsgemäße Verfahren hauptsächlich auf die Aufreinigung von Natrium-Sarkosinat-haltigen Lösungen. Es können jedoch auch andere Arten von Sarkosinat-Lösungen aufgereinigt werden, z.B. andere Alkalimetall-Sarkosinat-Lösungen oder
10 Erdalkalimetall-Sarkosinat-Lösungen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt die Dauer der thermischen Behandlung vorzugsweise 1 bis 300 Minute(n) und besonders bevorzugt 40 bis 60 Minuten.

Als ebenfalls vorteilhaft hat sich gezeigt, wenn im Falle des
15 Verfahrensschritts a1) die Ausgangslösung durch Zugabe berechneter Mengen an Formaldehyd oder Cyanid auf ein etwa äquimolares Verhältnis dieser beiden Verbindungen eingestellt wird. Nach Einstellung dieses etwa äquimolaren Verhältnisses findet ein weitgehender und schneller Abbau der Verunreinigungen statt.

20

Dabei kann es ebenfalls von Vorteil sein, wenn im Verfahrensschritt a1) die berechnete Formaldehyd- oder Cyanid-Menge in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt wird, was die vorliegende Erfindung ebenfalls berücksichtigt.

25

Hinsichtlich der Verfahrenstemperatur haben sich für den Verfahrensschritt a1) Temperaturen der Ausgangslösung als besonders geeignet gezeigt, die zwischen 60 und 110 °C liegen und besonders bevorzugt zwischen 90 und 105 °C.

30

Für den alternativen ersten Verfahrensschritt a2) ist ein Temperaturbereich zwischen 140 und 170 °C als besonders bevorzugt anzusehen, wobei das vorliegende Verfahren vorzugsweise unter Druckbedingungen bei

- 5 -

Verhältnissen ≤ 10 bar durchgeführt werden kann.

Gemäß Aufgabenstellung lag u.a. die Zielsetzung vor, Sarkosinat-Lösungen bereitzustellen, die für die Kreatin-Herstellung geeignet sind. Unter anderem
5 aus diesem Grund wird von der vorliegenden Erfindung auch eine Verfahrensvariante umfasst, bei der der Formaldehyd-Gehalt auf Werte < 50 ppm und der Cyanid-Gehalt auf Werte < 10 ppm reduziert wird. Besonders erfolgreich wird das Verfahren in einer 40 Gew.-%igen Sarkosinat-Lösung durchgeführt.

10 Da die Ausgangslösungen neben Formaldehyd und Cyanid auch noch andere Edukte oder Nebenprodukte enthalten können, können vor oder während der eigentlichen thermischen Behandlung Edukte, wie z.B. Methylamin, und/oder Nebenprodukte, wie z.B. Ammoniak, von der
15 Ausgangslösung destillativ abgetrennt werden.

Die bevorzugten Ausführungsformen des vorliegenden Verfahrens lassen sich wie folgt beschreiben:

20 Eine mit Hilfe der Strecker-Synthese erhaltene handelsübliche Natrium-Sarkosinat-Lösung, die Reste an Formaldehyd oder Cyanid enthält, wird unter Druckbedingungen auf eine Temperatur von 120 bis 200 °C erhitzt, was batchweise in einem Reaktor oder kontinuierlich in einem Verweilzeitbehälter erfolgen kann, die beide aus alkalibeständigen
25 Materialien gefertigt sein sollten. Nach einer Verweilzeit von idealer Weise 40 bis 60 Minuten wird abgekühlt.

Alternativ kann bei analytisch bestimmten Gehalten an Verunreinigung mit Formaldehyd oder Natriumcyanid die jeweils andere der beiden
30 Verbindungen in einer solchen Menge zugesetzt werden, dass ein nahezu äquimolares Verhältnis von 1:0,9 – 1,1 resultiert. Anschließend wird auf 60 bis 110 °C erhitzt und nach einer Verweilzeit von idealer Weise 40 bis 60 Minuten abgekühlt.

- 6 -

Selbst wenn bezüglich Formaldehyd oder Cyanid Ausgangskonzentrationen von >500 ppm vorlagen, werden damit Restgehalte von <50 ppm an Formaldehyd und <10 ppm an Cyanid erhalten.

5

Falls beabsichtigt sein sollte, die Konzentration der Lösung auf einen vorgegebenen Wert einzustellen, kann der thermische Behandlungsschritt für die Sarkosinat-Lösung auch unter Aufkonzentrierung durchgeführt werden.

10

Insgesamt werden mit dem beanspruchten Verfahren Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Sarkosinat-haltigen Lösungen in wirtschaftlicher Weise in einem Ausmaß reduziert, die die erhaltenen Produkte insbesondere auch als Rohstoff zur Herstellung von Kreatin geeignet machen.

15

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die geschilderten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens.

20

Beispiele

Beispiel 1:

25

Eine 40 Gew.-%ige Natrium-Sarkosinat-Lösung mit einem analytisch bestimmten Restgehalt an Cyanid von 930 ppm wurde unter Druckbedingungen (ca. 2,0 bar) auf eine Temperatur von 160 °C aufgeheizt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und der Restgehalt an Cyanid analysiert. Tabelle 1 gibt die erhaltenen Cyanid-Werte wieder. Der Gehalt an Natrium-Sarkosinat blieb unverändert.

30

Tabelle 1:

Zeit (min)	0	30	60	180
Cyanid-Gehalt (ppm)	930	33	<5	<5

- 7 -

Beispiel 2:

Eine 40 Gew.-%ige Lösung von Na-Sarkosinat mit einem analytisch bestimmten Restgehalt von 900 ppm Formaldehyd wurde im Batchverfahren unter Druckbedingungen (ca. 2,0 bar) auf 160 °C aufgeheizt und der Abbau des Formaldehyds zeitabhängig in entnommenen Proben verfolgt. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 2:

Zeit (min)	0	30	60	180
Formaldehyd-Gehalt (ppm)	900	133	43	11

10

Beispiel 3:

100 g einer 40 %igen Na-Sarkosinatlösung mit einem analytisch bestimmten Gehalt an Cyanid von 760 ppm wurde bei Raumtemperatur mit der gemäß Formel 1 berechneten Menge an 30 %igem Formaldehyd versetzt.

15

Formel 1:

$$B_{FA} = \frac{G_{CN} * M_{SL} * MM_{FA} * 100}{MM_{CN} * Konz_{FA}}$$

20

$$B_{CN} = \frac{G_{FA} * M_{SL} * MM_{CN} * 100}{MM_{CN} * Konz_{CN}}$$

25

B = Bedarf [g]

CN = Cyanid

FA = Formaldehyd

SL = Sarkosinat-Lösung

M = Masse

30

MM = Molare Masse [g/mol]

Konz. = Konzentration [Gew.-%]

G = Gehalt in der Sarkosinat-Lösung [g/kg]

- 8 -

$$B_{PA} = \frac{0,76 * 0,1 * 31,0 * 100}{26,0 * 30} = 0,302 \text{ g}$$

5

Diese Lösung wurde bei Normaldruck zum Rückfluss (108 °C) erhitzt und zeitabhängig analytisch untersucht.

Tabelle 3:

Zeit (min)	30	60
Cyanid-Gehalt (ppm)	10	<5
Formaldehyd-Gehalt (ppm)	8	<5

10

Beispiel 4:

100 g einer 40 %igen Na-Sarkosinat-Lösung mit einem analytisch bestimmten Gehalt von 929 ppm Formaldehyd wurden mit der gemäß
 15 Formel 1 errechneten Menge an Cyanid (als NaCN-Lösung; 15,9 Gew.-% bezüglich CN) versetzt.

$$B_{CY} = \frac{0,929 * 0,1 * 26,0 * 100}{31,0 * 15,9} = 0,490 \text{ g}$$

20

Die Lösung wurde zum einen 24 h bei Raumtemperatur (I) und zum anderen (II) parallel bei Rückflusstemperatur (108 °C) gerührt und analysiert.

25 Tabelle 4:

	I	II	
Zeit/Temperatur	24 h bei RT	30 min bei 108 ° C	60 min bei 108 ° C
Cyanid-Gehalt (ppm)	53	13	< 5
Formaldehyd-Gehalt (ppm)	11	< 5	<5

Ansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und/oder Cyanid-Gehalte
5 in technisch hergestellten Lösungen von Sarkosinsalzen,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Ausgangslösung in der Weise einer thermischen
Behandlung unterwirft, dass sie
 - a1) bei einem etwa äquimolaren Verhältnis der Formaldehyd- und
10 Cyanid-Komponenten von 1:0,9 bis 1,1 auf Temperaturen zwischen
20 und 120 °C eingestellt wird,
oder
 - a2) bei einem nicht-äquimolarem Verhältnis der Formaldehyd- und
Cyanid-Komponenten auf Temperaturen zwischen 120 und 200 °C
15 erhitzt wird
und
 - b) abschließend abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Dauer der thermischen Behandlung 1 bis 300 Minute(n) und
besonders bevorzugt 40 bis 60 Minuten beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass im Falle a1) die Ausgangslösung durch Zugabe berechneter
Mengen an Formaldehyd oder Cyanid auf ein etwa äquimolares
Verhältnis dieser beiden Verbindungen eingestellt wird.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Falle a1) die berechnete Formaldehyd- oder Cyanid-Menge in
Form einer wässrigen Lösung zugesetzt wird.

- 10 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Ausgangslösung im Falle a1) auf Temperaturen zwischen 60
5 und 110 °C und besonders bevorzugt 90 bis 105 °C eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Ausgangslösung im Falle a2) auf Temperaturen zwischen 140
10 und 170 °C erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass es im Falle a2) unter Druckbedingungen ≤ 10 bar durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Formaldehyd-Gehalt auf Werte < 50 ppm und die Cyanid-
Gehalte auf Werte < 10 ppm reduziert werden, besonders bevorzugt in
20 einer 40 Gew.-%igen Sarkosinat-Lösung.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor oder während der thermischen Behandlung nach a1) oder a2)
25 Edukte, wie z.B. Methylamin, und/oder Nebenprodukte, wie z.B.
Ammoniak, von der Ausgangslösung destillativ abgetrennt wurden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass man die gemäß a1) oder a2) behandelte Sarkosinat-Lösung als
Rohstoff zur Herstellung von Kreatin verwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/EP2004/007390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C227/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 03 582 A (BASF AG) 5 August 1976 (1976-08-05) cited in the application the whole document	1-10
A	EP 0 754 679 A (SUEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 22 January 1997 (1997-01-22) the whole document	1-10
A	DE 199 20 962 A (BASF AG) 16 November 2000 (2000-11-16) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents .

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2004

Date of mailing of the international search report

29/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007390

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2503582	A	05-08-1976	DE 2503582 A1	05-08-1976
			BE 837970 A1	28-07-1976
			CA 1056402 A1	12-06-1979
			CH 619926 A5	31-10-1980
			FR 2299315 A1	27-08-1976
			GB 1526481 A	27-09-1978
			US 4022815 A	10-05-1977
<hr/>				
EP 0754679	A	22-01-1997	DE 19526236 A1	23-01-1997
			AT 172715 T	15-11-1998
			CA 2181026 A1	19-01-1997
			CN 1140707 A ,B	22-01-1997
			CZ 9601885 A3	12-02-1997
			DE 59600727 D1	03-12-1998
			DK 754679 T3	12-07-1999
			EP 0754679 A1	22-01-1997
			ES 2126355 T3	16-03-1999
			HU 9601954 A2	28-05-1997
			JP 3056416 B2	26-06-2000
			JP 9031043 A	04-02-1997
			NO 962984 A	20-01-1997
			PL 315319 A1	20-01-1997
			RU 2163233 C2	20-02-2001
			SI 754679 T1	31-12-1998
			SK 93996 A3	05-03-1997
			US 5719319 A	17-02-1998
<hr/>				
DE 19920962	A	16-11-2000	DE 19920962 A1	16-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007390

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C227/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 25 03 582 A (BASF AG) 5. August 1976 (1976-08-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 754 679 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 22. Januar 1997 (1997-01-22) das ganze Dokument	1-10
A	DE 199 20 962 A (BASF AG) 16. November 2000 (2000-11-16) das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Österle, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int

is Aktenzeichen

PCT/EP2004/007390

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2503582	A	05-08-1976	DE	2503582 A1	05-08-1976
			BE	837970 A1	28-07-1976
			CA	1056402 A1	12-06-1979
			CH	619926 A5	31-10-1980
			FR	2299315 A1	27-08-1976
			GB	1526481 A	27-09-1978
			US	4022815 A	10-05-1977
EP 0754679	A	22-01-1997	DE	19526236 A1	23-01-1997
			AT	172715 T	15-11-1998
			CA	2181026 A1	19-01-1997
			CN	1140707 A ,B	22-01-1997
			CZ	9601885 A3	12-02-1997
			DE	59600727 D1	03-12-1998
			DK	754679 T3	12-07-1999
			EP	0754679 A1	22-01-1997
			ES	2126355 T3	16-03-1999
			HU	9601954 A2	28-05-1997
			JP	3056416 B2	26-06-2000
			JP	9031043 A	04-02-1997
			NO	962984 A	20-01-1997
			PL	315319 A1	20-01-1997
			RU	2163233 C2	20-02-2001
			SI	754679 T1	31-12-1998
			SK	93996 A3	05-03-1997
			US	5719319 A	17-02-1998
DE 19920962	A	16-11-2000	DE	19920962 A1	16-11-2000